

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/013378 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23F 15/00

(74) Anwalt: **HOLZMÜLLER, Reinhold**; Kohler, Schmid  
und Partner Patentanwälte GbR, Ruppmannstrasse 27,  
70565 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008440

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Juli 2003 (30.07.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AU, BA,  
BB, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD,  
GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT,  
LV, MA, MG, MK, MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, RO, SC, SG, SY, TN, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
02017253.2 31. Juli 2002 (31.07.2002) EP

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): ITN-NANOVATION GMBH [DE/DE]; Un-  
tertürkheimer Strasse 25, 66117 Saarbrücken (DE).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BINKLE, Olaf**  
[DE/DE]; Hasselerweg 4, 66459 Kirkel (DE). **FABER,**  
**Stefan** [DE/DE]; Im Eck 1, 66132 Saarbrücken (DE).  
**NONNINGER, Ralph** [DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66123  
Saarbrücken (DE). **VOLZ, Romeo** [DE/DE]; Schiller-  
strasse 1, 66787 Waldgassen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CERAMIC COATING FOR COMBUSTION BOILERS

(54) Bezeichnung: KERAMISCHE BESCHICHTUNG FÜR VERBRENNUNGSKESSEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of ceramic coatings on metallic and/or ceramic surfaces, especially pipe walls and the linings of pipe wall in boilers, in order to protect coated surfaces from corrosion and adhesion problems, in addition to relating to coatings which can be produced according to said method. The ceramic coatings are characterised in that the coating contains boron nitride in order to form a low-energy surface, and ceramic nanoparticles as temperature-stable binding agents which, on account of their high specific powder surfaces, act as binders, or alternatively glass-type binder systems based on metal organyl compounds.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Schichten auf metallischen und/oder keramischen Flächen, insbesondere auf Rohrwänden und Rohrwandverkleidungen in Kesseln, um die beschichteten Flächen vor Korrosion und Anhaftungsproblemen zu schützen; sowie die nach einem solchen Verfahren herstellbaren Schichten. Die keramischen Schichten zeichnen sich dadurch aus, dass die Schicht einerseits Bornitrid enthält, zum Ausbilden einer Niederenergieoberfläche, und andererseits als temperaturstabiles Bindemittel keramische Nanoteilchen verwendet werden, die aufgrund ihrer hohen spezifischen Pulveroberflächen als Bindemittel wirken, oder aber alternativ glasartige Bindersysteme auf Basis von Metallorganylverbindungen.

WO 2004/013378 A1

- 1 -

Beschreibung**Keramische Beschichtung für Verbrennungskessel**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer keramischen Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen und Produkten in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, wobei man auf die metallische und/oder keramische Oberfläche oder das Produkt eine Mischung aus feinteiligem Bornitrid und einem anorganischen Bindemittel mit einer mittleren Teilchengrößen im Nanometerbereich und mindestens einem Lösungsmittel aufträgt und die aufgetragene Mischung durch Erhitzen zu einer Beschichtung einbrennt.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine keramische Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, die eine Schmelze oder ein Sinterprodukt aus feinteiligem Bornitrid und mindestens einem anorganischen Bindemittel einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich enthält.

In Reaktoren und Verbrennungsanlagen, bevorzugt in Müllverbrennungsanlagen und in Prozeß- und Industrieöfen enthalten Kessel- und Ofenräume eine feuerfeste Wandkonstruktion, um den eigentlichen Kesselraum von den Rohraggregaten zu trennen. Dies ist nötig, um die aus Stahl gefertigte Rohrwand vor hohen Temperaturen und Angriffen durch korrosive Gase und vor allem durch korrosive Feststoffe zu schützen.

Die zu schützenden Stahlrohraggregate werden üblicherweise großflächig mit z. B. Rohrwandplatten bzw. feuerfesten Massen, Betonen oder Steinen verkleidet und

- 2 -

die Zwischenräume, wie in der deutschen Patentanmeldung 102 06 607.8 beschrieben, mit Beton vergossen, mit Massen verklebt oder mit Luft beaufschlagt. Diese Rohrwandverkleidungen sind keramische Produkte, insbesondere SiC-  
5 Platten, Steine und keramische Massen.

In bestimmten Bereichen der Reaktoren, Verbrennungs- und Abhitzekessel ist es jedoch nicht möglich, die Stahlrohraggregate durch das Aufbringen von Rohrwandplatten  
10 oder Massen bzw. Beton zu schützen. Um auch hier dem korrosiven Angriff von Schadgasen entgegenzuwirken, wird der Stahl durch Auftragschweißen von Legierungen (sog. Cladding) geschützt. Die Cladding-Arbeiten sind sehr aufwendig und insbesondere in bestehenden Kesseln nur mit hohem  
15 Aufwand nachträglich durchzuführen.

Während des Betriebes der Reaktoren und Kessel, insbesondere in Müllverbrennungsanlagen, scheiden sich auf den keramischen Rohrwandplatten, Massen oder Steinen, wie  
20 auch auf den aufgeschweißten Legierungen oder Stahlrohren korrosive Feststoffe und Asche ab, die den Wärmeübergang von Brennraum zu Rohrwand hemmen. Diese Abscheidungen müssen in regelmäßigen Abständen entfernt werden, entweder während des Betriebs durch Wasserstrahlen oder häufiger bei Betriebsstillstand durch Sandstrahlen, Bürsten  
25 usw. Beide Verfahren sind sehr aufwendig und mit hohen Kosten verbunden. Die Reinigung im Betriebsstillstand erfordert neben einer hohen Ausfallzeit der Anlage auch höchste Sicherheitsmaßnahmen für den Reinigungsdienst.

30

Oberflächen, die eine schmutzabweisende Wirkung besitzen, bzw. die die Anhaftung von Feststoffen verhindern, werden als Easy-to-clean-Oberflächen (Niederenergieoberflächen durch Ausnutzen des Tefloneffektes) oder als Lotus-Oberflächen (Mikrostrukturierung  
35

- 3 -

von Pflanzen) bezeichnet. Diese Beschichtungen sind im Stand der Technik bekannt; da aber alle diese Beschichtungen ein organisches Grundgerüst besitzen, sind diese Schichten nicht hochtemperaturstabil und können im vor-  
5 liegenden Fall nicht eingesetzt werden.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben liegen darin, eine Beschichtung sowohl für die Stahlrohraggregate direkt als auch für die feuerfesten  
10 Rohrwandverkleidungen zu finden, die die beschriebenen Anhaftungen deutlich verringert und somit z. B. einen auf Dauer gleichmäßigen Wärmeübergang gewährleistet. Bei dem direkten Auftrag auf die Stahlrohraggregate muß die Schicht zusätzlich noch korrosionshemmende Eigenschaften  
15 aufweisen. Neben dem direkten Einbaubereich beschichteter Stahlrohre und feuerfester Stahlrohrverkleidungen sollte die keramische Schicht auch direkt im Kessel oder Reaktor auftragbar sein und sich durch die Temperaturen im betriebenen Kessel verfestigen lassen, um so aufwendige Re-  
20 paraturarbeiten zu vermeiden. Diese Forderungen gehen weit über den Stand der Technik hinaus.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die beanspruchte keramische Beschichtung sowie das beanspruchte  
25 Verfahren zur Herstellung einer keramischen Beschichtung gelöst.

Durch einen keramischen Versatz, der feinteiliges Bornitrid-Pulver, vorzugsweise mit einer Primärteilchen-  
30 gröÙe zwischen 50 nm und 50 µm, insbesondere zwischen 500 nm und 5 µm, sowie ein anorganisches Bindersystem und mindestens ein Lösungsmittel enthält, gelingt die Herstellung eines Beschichtungsmaterials, das sich in dem Fachmann bekannter Art, insbesondere über Sprühen,  
35 Rakeln, Rollen, Tauchen oder Fluten sowohl auf

- 4 -

metallische als auch auf keramische Oberflächen applizieren läßt. Oberhalb 400°C läßt sich eine so applizierte Schicht verfestigen. Wie bereits in der deutschen Patentanmeldung 101 27 494.7 beschrieben, können solche Schichten als Hochtemperatur-easy-to-clean-Schichten eingesetzt werden.

Die Easy-to-clean-Eigenschaft der erfindungsgemäßen Schicht beruht auf der Anwesenheit von Bornitridpartikeln, die in der obersten Schicht der Beschichtung aufkonzentriert vorliegen. Als anorganisches Bindersystem dienen anorganische Nanoteilchen, insbesondere der Verbindungen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$ , oder eine Vorläuferverbindung hierfür, welche sich im Laufe des Herstellungsverfahrens zu Nanoteilchen einer der genannten Verbindungen umsetzt. Alternativ können auch glasartige Bindersysteme auf Basis von Metallorganyl-Verbindungen verwendet werden.

Als Lösungsmittel können alle dem Fachmann bekannten Alkohole und Wasser, bevorzugt aber Butoxyethanol, Ethanol und Wasser, und insbesondere bevorzugt eine Kombination dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

Das Aufbringen der Hochtemperatur-easy-to-clean-Schicht auf die metallische Rohrwand gelingt, indem z. B. der Stahlkessel zunächst, z. B. durch Sandstrahlen, gereinigt wird. Die erfindungsgemäße Beschichtung wird z. B. durch Sprühen oder Rollen aufgebracht. Anschließend wird der Kessel im Normalbetrieb erhitzt, so daß die Verfestigung der Schicht auf dem metallischen Substrat erfolgt. Da sich die erfindungsgemäße Schicht auch eignet, um beschädigte Stellen einer einmal applizierten Schicht im Stahlkessel nachträglich zu reparieren, können Reparaturarbeiten sehr einfach durchgeführt werden. Die ange-

- 5 -

sprochenen Arbeiten können bei jeder Revision oder einfach nach Bedarf durchgeführt werden.

Das Aufbringen der Hochtemperatur-easy-to-clean-Schicht auf die keramisch abgekleidete Rohrwand gelingt ebenfalls, indem der Stahlkessel zunächst, z. B. durch Sandstrahlen, gereinigt und dann über Sprühen oder Rollen beschichtet wird. Auch hier reicht die normale Temperatur eines betriebenen Kessels aus, um die Schicht zu verdichten. Die Beschichtung der keramischen Platten kann aber auch bereits bei der Herstellung, also bei dem Brand der keramischen Platten, Steine oder Massen, insbesondere der SiC-Platten, erfolgen. Hierzu wird die erfindungsgemäße Schicht über Sprühen, Rakeln, Tauchen oder Rollen auf die Steine aufgetragen, bevor diese zur Fertigstellung gebrannt werden.

#### Beispiel 1

7,5 g Bornitrid werden in 14,55 g 2-Butoxyethanol aufgenommen. Zu dieser Mischung werden 16,62 g einer zweiten Mischung gegeben, bestehend aus 2,88 g Tetraetoxysilan, 9,86 g Methyltriethoxysilan, 2,26 g nanoskaliges  $\text{SiO}_2$  (Teilchendurchmesser 5 bis 15 nm) und 1,62 g Wasser.

Nach erfolgter Zugabe wird 30 Minuten gerührt. Nach Reinigung des Kesselraumes erfolgt der Auftrag des Beschichtungsmaterials mittels Sprühen, Rakeln oder Rollen. So applizierte Schichten werden während des Kesselbetriebes "in situ" verdichtet. Alternativ kann die Schicht auch vor dem Kesselbetrieb mittels einer Flamme verdichtet werden.

#### Beispiel 2

Zu 700 g einer salpetersauren wässrigen Lösung werden portionsweise 100 g nanoskaliges  $\text{ZrO}_2$  (Partikeldurch-

- 6 -

messer 10 nm) gegeben, dann werden portionsweise unter Rühren 200 g Bornitrid zugesetzt. Der Schlicker wird ca. eine Stunde gründlich gerührt und dann mit 88 g einer 30 Gew.-%-igen PVA-Lösung versetzt. Die Keramiksuspension  
5 kann über einen Sprühprozess auf das Substrat appliziert werden. Nach Trocknen bei Raumtemperatur erfolgt die thermische Verfestigung.

Die erfinderische Tätigkeit der vorliegenden Erfindung kann z. B. in den hervorragenden Eigenschaften der  
10 vorgeschlagenen keramischen Beschichtung gesehen werden. Auch das hier vorgeschlagene Verfahren läuft überraschend glatt und unter geringem Arbeitsaufwand ab, was hier anhand des nanoskaligen Zirkonoxids erläutert wird, sinn-  
15 gemäß aber auch für die anderen als Bindemittel vorgeschlagenen anorganischen Verbindungen gilt.

Die Nanoteilchen von Zirkonoxid besitzen eine große Oberfläche bis 250 m<sup>2</sup>/g und beim Produkt liegt die Hälfte  
20 ihrer Atome an der Oberfläche. Dies bedeutet, daß die Diffusion (die Ursache für das Sintern bzw. Brennen einer Keramik ist) deutlich früher beginnt, als die Diffusion von größeren Teilchen. Nanoskaliges Zirkonoxid ist bereits bei 1000°C, µm-großes Zirkonoxid erst bei 1600°C zu  
25 seiner theoretischen Dichte gesintert. Für einen Binder bedeutet dies, daß sich die Schicht bereits mehrere 100°C früher zu verfestigen beginnt.

30

35

- 7 -

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen und Produkten in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die metallischen und/oder keramischen Oberflächen oder das Produkt eine Mischung aus feinteiligem Bornitrid, mindestens einem anorganischen Bindemittel mit einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich und mindestens einem Lösungsmittel und/oder Wasser aufträgt und die aufgetragene Mischung durch Erhitzen zu einer Beschichtung einbrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen von metallischen Rohrwänden, keramischen Rohrwandplatten, Steinen und Auskleidungsmassen in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen mit der Beschichtung versieht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen von Teilen von Müllverbrennungsanlagen mit der Beschichtung versieht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Bindemittel im wesentlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{SnO}_2$  oder eine Vorläuferverbindung hierfür enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Bindemittel eine metallorganische Verbindung eingesetzt wird.



- 8 -

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganische Verbindung eine Silan- oder Siloxanverbindung enthält.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Silanverbindung eine Mischung aus Tetraethoxysilan, Triethoxymethylsilan und Kieselsol enthält.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Bindemittel einer mittleren Teilchengröße von < 100 nm, vorzugsweise < 50 nm, insbesondere < 20 nm aufweist.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel im wesentlichen Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Butoxyethanol und/oder Wasser enthält.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel eine Mischung aus Ethanol, 2-Butoxyethanol und Wasser enthält.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einbrennen der aufgetragenen Mischung durch Erhitzen im laufenden Betrieb von Reaktor, Prozeßanlage oder Verbrennungsanlage durchführt.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einbrennen der aufgetragenen Mischung vor Betriebsaufnahme von Reaktor, Prozeßanlage oder Verbrennungsanlage durch Erhitzen auf mindestens 400°C durchführt.

- 9 -

13. Verfahren zur Reparatur einer keramischen Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen und Produkten in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, dadurch gekennzeichnet, daß man  
5 eine beschädigte Beschichtung durch teilweisen oder vollständigen Auftrag der Beschichtung auf die beschädigte Beschichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 repariert.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung durch Spülen, Rollen, Tauchen und/oder Fluten aufträgt.
- 15 15. Keramische Beschichtung von metallischen und/oder keramischen Oberflächen in Reaktoren, Prozeßanlagen und Verbrennungsanlagen, enthaltend eine Schmelze oder ein Sinterprodukt aus feinteiligem Bornitrid und mindestens einem anorganischen Bindemittel einer mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich.
- 20 16. Keramische Beschichtung nach Anspruch 15, erhältlich durch
- a) Auftragen einer Mischung aus feinteiligem Bornitrid, mindestens einem anorganischen Bindemittel mit einer  
25 mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich, und mindestens einem Lösungsmittel auf die metallische und/oder keramische Oberfläche und
- b) Einbrennen der Mischung.
- 30 17. Keramische Beschichtung nach Anspruch 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Bindemittel eine mittlere Teilchengröße von  $< 100 \text{ nm}$ , vorzugsweise  $< 50 \text{ nm}$ , insbesondere  $< 20 \text{ nm}$  aufweist.

- 10 -

18. Schmutzabweisende Beschichtung von metallischen und/  
oder keramischen Oberflächen in Reaktoren, Prozeß-  
anlagen und Verbrennungsanlagen, erhältlich durch

- 5 a) Auftragen einer Mischung aus feinteiligem Bornitrid,  
mindestens einem anorganischen Bindemittel mit einer  
mittleren Teilchengröße im Nanometerbereich, und min-  
destens einem Lösungsmittel auf die metallische  
und/oder keramische Oberfläche und
- b) Einbrennen der Mischung.

10

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08440

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 420 187 A (NIPPON KOKAN KK) 3 April 1991 (1991-04-03) column 3, line 14 -column 5, line 19 column 7, line 52 -column 9, line 9; figure ---	1, 15, 18
A	DE 199 39 686 A (DECHEMA GES FUER CHEMISCHE TEC) 22 February 2001 (2001-02-22) column 1, line 8 -column 2, line 22 ---	1, 15, 18
A	EP 1 122 506 A (NIPPON KOKAN KK) 8 August 2001 (2001-08-08) column 1, line 7 - line 22 column 4, line 4 - line 11 ---	1, 15, 18
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2003

Date of mailing of the international search report

14/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theis, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08440

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 30 46 412 A (TOYO ENGINEERING CORP) 10 September 1981 (1981-09-10) page 9, paragraph 2 -page 16, paragraph 1 ----	1, 15, 18
A	DE 26 13 588 A (EUTECTIC CORP) 21 October 1976 (1976-10-21) the whole document ----	
A	DE 44 11 862 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 12 October 1995 (1995-10-12) -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08440

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0420187	A	03-04-1991	JP 3115586 A EP 0420187 A2 US 5091222 A	16-05-1991 03-04-1991 25-02-1992
DE 19939686	A	22-02-2001	DE 19939686 A1	22-02-2001
EP 1122506	A	08-08-2001	JP 2001056195 A JP 2001056197 A JP 2001049379 A JP 2001056196 A EP 1122506 A1 WO 0113057 A1	27-02-2001 27-02-2001 20-02-2001 27-02-2001 08-08-2001 22-02-2001
DE 3046412	A	10-09-1981	JP 56084789 A AU 6536780 A BR 8008164 A CA 1140162 A1 CS 226024 B2 DD 155140 A5 DE 3046412 A1 FR 2472035 A1 GB 2066696 A IN 153575 A1 PL 228425 A1	10-07-1981 18-06-1981 30-06-1981 25-01-1983 19-03-1984 19-05-1982 10-09-1981 26-06-1981 15-07-1981 28-07-1984 07-08-1981
DE 2613588	A	21-10-1976	CA 1067354 A1 DE 2613588 A1 FR 2307214 A1 GB 1481678 A JP 51124631 A JP 59043543 B SE 7604202 A US 4075376 A	04-12-1979 21-10-1976 05-11-1976 03-08-1977 30-10-1976 23-10-1984 12-10-1976 21-02-1978
DE 4411862	A	12-10-1995	DE 4411862 A1 DE 59508716 D1 WO 9527687 A1 EP 0754168 A1 ES 2150562 T3 JP 9511481 T US 2003109588 A1	12-10-1995 19-10-2000 19-10-1995 22-01-1997 01-12-2000 18-11-1997 12-06-2003

PCT/EP 03/08440

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 420 187 A (NIPPON KOKAN KK) 3. April 1991 (1991-04-03) Spalte 3, Zeile 14 - Spalte 5, Zeile 19 Spalte 7, Zeile 52 - Spalte 9, Zeile 9; Abbildung	1, 15, 18
A	DE 199 39 686 A (DECHEMA GES FUER CHEMISCHE TEC) 22. Februar 2001 (2001-02-22): Spalte 1, Zeile 8 - Spalte 2, Zeile 22	1, 15, 18
A	EP 1 122 506 A (NIPPON KOKAN KK) 8. August 2001 (2001-08-08) Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 22 Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 11	1, 15, 18

-/--

 Siehe Anhang Patentfamilie

\* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/11/2003

Theis. G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08440

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 30 46 412 A (TOYO ENGINEERING CORP) 10. September 1981 (1981-09-10) Seite 9, Absatz 2 -Seite 16, Absatz 1 -----	1,15,18
A	DE 26 13 588 A (EUTECTIC CORP) 21. Oktober 1976 (1976-10-21) das ganze Dokument -----	
A	DE 44 11 862 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 12. Oktober 1995 (1995-10-12) -----	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08440

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0420187	A	03-04-1991	JP 3115586 A	16-05-1991
			EP 0420187 A2	03-04-1991
			US 5091222 A	25-02-1992
DE 19939686	A	22-02-2001	DE 19939686 A1	22-02-2001
EP 1122506	A	08-08-2001	JP 2001056195 A	27-02-2001
			JP 2001056197 A	27-02-2001
			JP 2001049379 A	20-02-2001
			JP 2001056196 A	27-02-2001
			EP 1122506 A1	08-08-2001
			WO 0113057 A1	22-02-2001
DE 3046412	A	10-09-1981	JP 56084789 A	10-07-1981
			AU 6536780 A	18-06-1981
			BR 8008164 A	30-06-1981
			CA 1140162 A1	25-01-1983
			CS 226024 B2	19-03-1984
			DD 155140 A5	19-05-1982
			DE 3046412 A1	10-09-1981
			FR 2472035 A1	26-06-1981
			GB 2066696 A	15-07-1981
			IN 153575 A1	28-07-1984
			PL 228425 A1	07-08-1981
DE 2613588	A	21-10-1976	CA 1067354 A1	04-12-1979
			DE 2613588 A1	21-10-1976
			FR 2307214 A1	05-11-1976
			GB 1481678 A	03-08-1977
			JP 51124631 A	30-10-1976
			JP 59043543 B	23-10-1984
			SE 7604202 A	12-10-1976
			US 4075376 A	21-02-1978
DE 4411862	A	12-10-1995	DE 4411862 A1	12-10-1995
			DE 59508716 D1	19-10-2000
			WO 9527687 A1	19-10-1995
			EP 0754168 A1	22-01-1997
			ES 2150562 T3	01-12-2000
			JP 9511481 T	18-11-1997
			US 2003109588 A1	12-06-2003